

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b>  <b>B05D 7/14</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b>  <b>WO96/21523</b>  <b>(43) 国際公開日</b>  <b>1996年7月18日(18.07.96)</b>
<b>(21) 国際出願番号</b> <b>(2) 国際出願日</b> <p style="text-align: right;">PCT/JP96/00024 1996年1月10日(10.01.96)</p> <b>(30) 優先権データ</b> 特願平7/2493      1995年1月11日(11.01.95)      JP 特願平7/160590      1995年6月27日(27.06.95)      JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 花王株式会社 (KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者: および</b> <b>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</b> 四分一敬(SHIBUICHI, Satoshi)[JP/JP] 恩田智彦(ONDA, Tomohiro)[JP/JP] 辻井 薫(TSUJII, Kaoru)[JP/JP] 山本隆彦(YAMAMOTO, Takamasa)[JP/JP] 〒321-34 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社研究所内 Tochigi, (JP)		<b>(74) 代理人</b> 弁理士 有賀三幸, 外(ARUGA, Mitsuyuki et al.) 〒103 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号 共同ビル Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> CN, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 <div style="text-align: right;">国際調査報告書 補正書</div>
<b>(54) Title : PROCESS FOR IMPARTING LIQUID REPELLENCY TO METAL SURFACE AND ULTRA-LIQUID-REPELLENT METAL MATERIAL</b>  <b>(54) 発明の名称</b> 金属表面への撥液性付与方法及び超撥液性金属材料  <b>(57) Abstract</b> <p>A process for imparting liquid repellency to a metal surface by coating part or the whole of a metal surface having a finely uneven structure and a contact angle of 30° or below against water with a liquid-repelling substance; a liquid-repellent metal material obtained by this process; and the use of the liquid-repellent metal material as a metal material resistant to icing and snowing or a nonslip metal material against ice and snow. The invention also provides a process for imparting liquid repellency to a metal surface by coating a metal surface with a fluoroalkyl phosphate.</p>		

本発明は、表面に微細な凹凸構造を有し、水に対する接触角が30度以下となる金属表面の全部又は一部に撥液性物質をコーティングすることを特徴とする金属表面への撥液性付与方法、これにより得られる撥液性金属材料及びその金属材料の耐着雪・耐着氷性金属材料、対氷雪滑り止め金属材料への応用に関する。

また本発明は金属表面にフルオロアルキルリン酸エステル化合物をコーティングすることを特徴とする金属表面への撥液性付与方法に関する。

情報としての用途のみ  
P C Tに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にP C T加盟国を同定するために使用されるコード

PTROUSSESSKN  
ドルニ連デニキ  
ランガニポーエ  
ールマアデガヴ  
ポルシーウノネ  
ポルロスススヤ

国 兼  
 シ タム  
 合 スナ  
 イ ダ  
 フ リ  
 ヲ ガ  
 ウ ア  
 U U U U V N

## 明 細 書

## 金属表面への撥液性付与方法及び超撥液性金属材料

技術分野

本発明は、金属表面への撥液性付与方法に関し、詳しくは撥液性が要求される製品、例えば、テーブル、盆、流し台等の台所用製品、道路標識等の掲示板、携帯用電気製品、熱交換器用フィン、流液管などの金属表面の表面処理に適用し得る撥液性付与方法に関するものである。また、本発明はこのようにして撥水性が付与された金属材料の耐着雪・耐着氷性材料及び対氷雪滑り止め材料への応用に関する。

背景技術

従来から、フッ素樹脂やシリコン樹脂等を用いてコーティングするなどの化学的処理により、金属表面に撥水性を付与することが行われている。より複雑な方法としては、ポリテトラフルオロエチレンオリゴマー粒子を共析分散した複合メッキ皮膜を金属表面に形成する方法（特開平４－２８５１１９号公報）などが提案されている。

しかしながら、上記の処理方法では金属表面に十分に満足し得る撥液性を付与することが困難であるか、あるいは撥液性の耐久性が十分でなく、また作業工程が複雑なものとなり、またコーティングに用いるフッ素系化合物は高価であるため、製品が高価なものになるという問題がある。例えば平滑な金属面にフッ素樹脂やシリコン樹脂でコーティングした場合には、水の接触角にして１００～１１０度程度の撥水性しか得られない。

従って、本発明の目的は金属表面に安価かつ簡便に、高度な撥液性を付与することができる方法を提供することにある。

い周期の凹凸構造と、その構造の中に小さい周期の凹凸構造を含む多段凹凸構造を形成させることにより、撥液性が向上することを見出し、先に特許出願した（特願平5-336424号）。そして、更に検討を重ねたところ、金属表面に微細な凹凸構造を有し、水に対する接触角が30度以下となる金属表面を撥液性物質によりコーティング処理すれば、金属表面に対して優れた撥液性が付与できることを見出した。また、コーティング物質としてフルオロアルキルリン酸エステル化合物を用いると、金属表面が平滑であると微細な凹凸構造を有することを見出さず、優れた撥液性が付与できることを見出した。そしてまた、このようにして得られた超撥水金属表面には水や雪が極めて付着しにくく、そしてわずかに金属表面を傾けることによってその上にのせた水や雪が滑り落ちることを見出した。更に当該超撥水表面を有する金属を氷雪面上に置いた時には逆に極めて高い摩擦性を有し、その表面への着水や着雪が極めて少なく、また温度が摂氏零度以上になって氷雪が融解しても水が表面を覆うことがなく、かつ路面や床面を傷つけるものでなく、理想的な対氷雪滑り止め金属材料であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、表面に微細な凹凸構造を有し、水に対する接触角が30度以下となる金属表面の全部又は一部に撥液性物質をコーティングすることを特徴とする金属表面への撥液性付与方法を提供するものである。

また、本発明は、表面に微細な凹凸構造を有し、水に対する接触角が30度以下となる金属表面に撥水性物質をコーティングしてなる超撥水表面を有することの特徴とする超撥水性金属材料を提供するものである。

更に、本発明は、微細な凹凸構造を有し水に対する接触角が30度以下となる金属表面に撥水性物質をコーティングしてなる超撥水表面を有することの特徴とする耐着雪・耐着水性金属材料を提供するものである。

更にまた、本発明は、微細な凹凸構造を有し水に対する接触角が30度以下となる金属表面に撥水性物質をコーティングしてなる超撥水表面を有することの特徴とする対氷雪滑り止め金属材料を提供するものである。

するものである。

更にまた、本発明は金属表面にフルオロアルキルリン酸エステル化合物をコーティングしてなる超撥液表面を有することを特徴とする超撥液性金属材料を提供するものである。

#### 図面の簡単な説明

図1の(a)及び(b)は接触角測定装置の要部の構成及び接触角を示す図である。

図2は、本発明の実施例における酸処理された亜鉛板表面の走査型電子顕微鏡写真である。

図3は、本発明の実施例におけるアルカリ処理されたアルミニウム板表面の走査型電子顕微鏡写真である。

図4は、本発明の実施例における電気分解処理された陰極における亜鉛板表面の走査型電子顕微鏡写真である。

図5は、本発明の実施例における電気分解処理された陽極におけるアルミニウム板表面の走査型電子顕微鏡写真である。

図6は、耐着雪性及び耐着氷性の試験に用いた雪又は氷の形状を示す図である。

図7は、耐着雪性及び耐着氷性試験方法を示す説明図である。

図8は、氷雪上での滑り性測定に用いた金属板の形状を示す図である。

図9は、滑り性測定に用いた氷雪面作製用容器を示す図である。

図10は、実施例8における電気分解処理された陰極における亜鉛板表面の走査型電子顕微鏡写真である。

図11は、実施例8で得られた亜鉛板の各種液に対する接触角をジスマンプロットした結果である。

図12は、実施例9における電気分解処理された陽極におけるアルミニウム板表面の走査型電子顕微鏡写真である。

図13は、実施例9で得られたアルミニウム板の各種液体に対する接触角をシ

### 発明を実施するための最良の形態

本発明において撥液性とは、金属表面の液体に対する接触角が90度より大きくなる場合をいい、このような表面を撥液性表面という。本発明の対象は必ずしも水が付着する表面に限定されるものではなく、アルコール、油、界面活性剤を含む液体との接触角を増大させるためにも適用されるものである。その際、金属表面の最終的なコーティング処理に用いる撥液性物質は、当該液体に対して接触角が90度より大きくなる物質である。

撥液性金属表面を作製する際に用いる、水に対する接触角が30度以下となる親水性金属表面の微細な凹凸構造としては、平面視で凹凸構造1cm<sup>2</sup>あたりの実表面積が十分大きくなる構造が概して好ましい。しかしながら、凹凸の高さを通常の液滴の大きさ(～2mm)程度あるいはそれ以上に大きくすることによって、凹凸表面の実表面積を増やしても、撥液性が向上するものでもない。撥液性に影響するのは、液滴と接触し得る凹凸構造のごく表面近傍での実表面積の稠密度、すなわち単位体積あたりの実表面積であり、これが大きいことが撥液性にとって好ましいのである。

この観点から、表面の微細な凹凸構造としては、その高さが800μm以下が好ましく、300μm以下がより好ましく、30μm以下が特に好ましい。そして、この条件のもとに、平面視で凹凸構造1cm<sup>2</sup>あたりの実表面積が大きいこと、具体的には3cm<sup>2</sup>以上となることが好ましい。ただし、この実表面積が大きくなりすぎると、凹凸構造が薄片状や細線状となり、金属表面の機械的強度が低下することになるため好ましくない。従って、金属表面の強度を維持する観点から、凹凸構造実表面積は20cm<sup>2</sup>未満であることが好ましい。また、凹凸構造の全実表面積を有効に使うために、凹凸表面の接触率、すなわちその凹凸表面に平滑な剛体をあてたときの凹凸構造の接触面積が、剛体表面1cm<sup>2</sup>あたり0.2cm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。

なお、本発明において実表面積とは、BET法により測定した表面積をいう。このBET法は、S. Brunauer、P. H. Emmett 及び E.

である。また、凹凸構造の高さ、幅及び接触面積は固体の断面SEM写真から画像解析により測定した。

以上のことから、金属表面に形成された微細な凹凸構造の幅及び高さの範囲は $1\text{ nm} \sim 800\text{ }\mu\text{m}$ 、更に $1\text{ nm} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $50\text{ nm} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、その構造は均一でなくともよい。また、凹凸構造の形状は特に限定されるものではなく、りん片状、角柱状、円柱状、角錐状、円錐状、針状などのいずれでもよい。更にそれらの形状が複雑に組み合わさってきた、2次元以上3次元未満のフラクタル次元を持つフラクタル構造又は自己アファイン構造であってもよい。

このような親水性金属表面の作製方法に特に制限はなく、人工的に加工したものでも、また自然に存在するものでもよい。特に、人工的に加工する方法としては、(1)金属表面を研磨又は切削の機械加工を行う方法、(2)酸又はアルカリの溶液に金属表面を浸漬する方法、(3)金属を腐蝕させる方法、(4)金属を電極として用い、電気分解を利用する方法、(5)金属の鑄造による方法が挙げられる。

上記(1)の具体的方法としては、紙やすりや金属やすりでヤスリ掛けする方法、サンドブラスト、あるいはカッターによってV溝やクロスハッチを金属表面に切削加工する方法などが挙げられる。

上記(2)の方法は、例えば次のような工程によって実施することができる。塩酸等の酸と水とを混合し、 $\text{pH} 1 \sim 6$ の間の適当な $\text{pH}$ になるように濃度を調整し、この溶液中对象とする金属板を浸漬し、所定温度で所定時間保持することにより、金属表面に微細な凹凸構造が形成される。また、アルカリを用いる場合は水酸化ナトリウム等と水とを混合し、 $\text{pH} 8 \sim 14$ の間の適当な $\text{pH}$ になるように濃度を調整し、この溶液中对象とする金属板を浸漬し、所定温度で所定時間保持することにより、金属表面に微細な凹凸構造が形成される。

上記(3)の方法としては、水蒸気を含む雰囲気中で、対象とする金属板を所定温度で所定時間保持し、自然腐蝕させる方法がある。

上記(4)の方法としては、電解質溶液中に、対象とする金属板を陽極あるい

と、対象とする金属板に電解質溶液中の金属あるいは他の物質を析出させ凹凸構造を形成させる方法の二通りがある。前者には電解研磨、後者には電気めっき、電着塗装などの例がある。

上記（５）の方法は、たとえば次のような工程によって実施することができる。表面に微細な凹凸を有する鑄型に、対象とする金属をその融点以上に加熱して融解させた液体状金属にして流し込み、それを冷却、固化させることによって、鑄型の微細な凹凸構造を表面に移し取った金属表面を得ることができる。

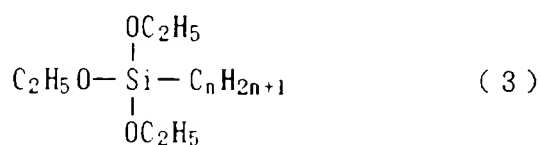
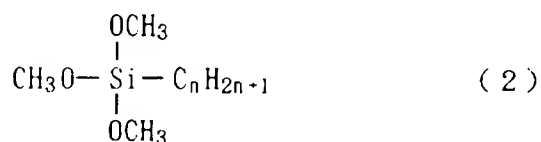
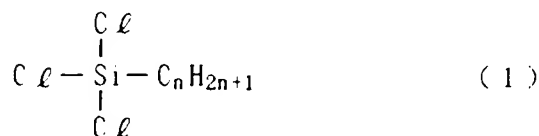
本発明で用いる金属は、上記（１）～（５）の処理によって微細な凹凸構造が形成されるものであれば特に限定されるものではないが、上記（２）～（４）の処理に適した金属としては、亜鉛、ニッケル、鉄、アルミニウム又はこれらの合金、ステンレス等が挙げられる。

上記のような、表面に微細な凹凸構造を有する金属表面は、そこに十分な凹凸構造が形成されれば、水に対する接触角 30 度以下となる親水性金属表面となる。本発明においては、このような親水性金属表面を撥液性物質でコーティングすることによって撥液性表面を得ることができる。このときのコーティング層の厚さは、表面の微細な凹凸をなくさない程度に薄ければ何れでもよいが、特に 100 nm 以下が好ましい。また、これら撥液性物質による処理に先だて又は同時にクロメート処理などの防錆処理を施すことができる。

親水性金属表面を撥液性物質でコーティングする方法として、代表的には種々のカップリング剤で金属表面を処理する方法がある。本発明で用いる撥液性物質としては、金属表面の官能基（例えばヒドロキシル基等）と反応し、疎水基等を持つ物質であれば何でもよく、限定されるものではないが、例えばシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、イソシアネート系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤などが挙げられる。

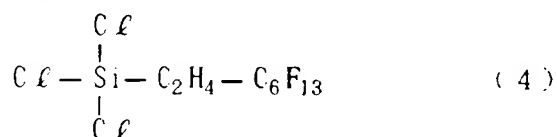
シランカップリング剤としては具体的には次の式（１）のトリクロロアルキルシラン、式（２）のトリメトキシアルキルシラン、式（３）のトリエトキシアルキルシラン等が挙げられる。





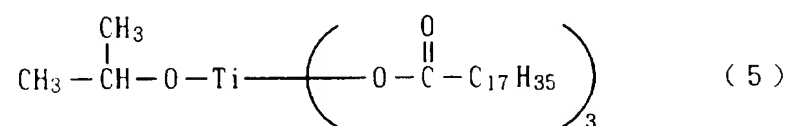
(式中、 $n$ は6～20の整数である。)

上記式(1)～(3)の化合物では金属表面の官能基と反応する反応部(それぞれC $\ell$ 基、OCH $_3$ 基、OC $_2$ H $_5$ 基)が3箇所と、撥水性を付与するための疎水部(長鎖アルキル基)が1箇所であるが、例えば疎水部が2～3箇所あってもよく、それぞれの疎水部の構造が異なってもよい。また、次の式(4)のフッ化アルキルトリクロロシランのように疎水部の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置き換わっていてもよい。

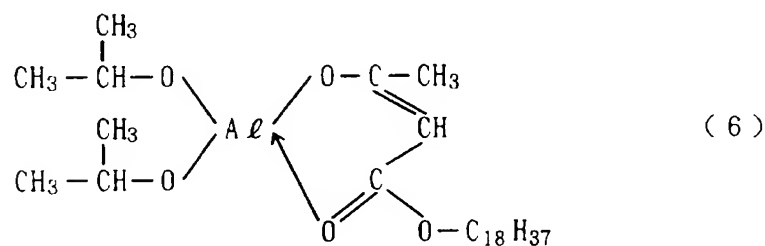


チタネート系カップリング剤としては、以下の例に限定されるものではないが、代表的なものとしては、下記式(5)で示すイソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクチノルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロスルフェート)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデ

ート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられる。また、これらカップリング剤中の疎水基の水素原子の一部あるいは全部がフッ素原子で置き換わっていてもよい。



アルミニウム系カップリング剤の代表的なものとしては、次の式（６）のアセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートが挙げられる。



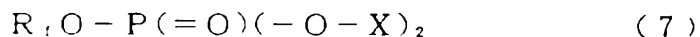
シランカップリング剤を用いた処理は、例えば次のようにして行われる。ヘキサデカンにクロロホルムと四塩化炭素を混合したものをモレキュラーシーブで乾燥し、この乾燥した溶媒にシランカップリング剤を適量加えて処理液とする。この処理液に、乾燥雰囲気中で凹凸構造を有する金属を適当な温度で所定時間浸漬することで行われる。浸漬後、クロロホルム洗浄、水洗浄を経て乾燥する。

チタネート系カップリング剤又はアルミニウム系カップリング剤を用いた処理は、例えば次のようにして行われる。トルエンをモレキュラーシーブ等で乾燥し、この乾燥したトルエンにチタネート系カップリング剤あるいはアルミニウム系カップリング剤を適量加えて処理液とする。この処理液に、乾燥雰囲気下で凹凸構造を有する金属を適当な温度で所定時間浸漬することで行われる。浸漬後、適当な有機溶媒あるいは洗浄用の活性剤を含む水溶液で洗浄後、水で洗浄して適当な

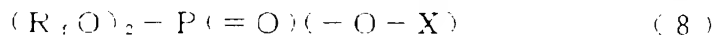
いた場合には、金属表面が平滑であっても上記のような微細な凹凸構造を有する場合であっても優れた撥液性が得られる。しかし、上記のような微細な凹凸構造を有する金属表面にコーティングする場合は特に好ましい。

しかも驚くことに、フルオロアルキルリン酸エステルをコーティング剤として用いた場合には、表面を粗面化することによる撥液性向上の効果は、通常のぬれ理論から予測されるものをはるかに上回っている。ぬれ理論によると、表面の粗面化が固体表面のぬれ性に及ぼす影響は、平らな固体表面上の液滴の接触角が90度より大きい場合には接触角を更に大きくする方向に、逆に、平らな固体表面上の液滴の接触角が90度未満の場合には接触角を更に小さくする方向に働く（A. W. Adamson 著、Physical Chemistry of Surfaces (John Wiley & Sons, New York) を参照）。しかしながら、フルオロアルキルリン酸エステルでコーティングした場合には、平滑な金属表面を該処理液で処理した表面上では90度未満の接触角しか示さない液滴も、粗面化した金属表面を該処理液で処理した表面にのせると、90度以上の接触角を示すようになる。

本発明に用いられるフルオロアルキルリン酸エステルとしては、モノ（フルオロアルキル）リン酸エステル、ジ（フルオロアルキル）リン酸エステル又はそれらの塩が好ましく、特にモノ（ $C_6-C_{36}$ フルオロアルキル）リン酸エステル、ジ（ $C_6-C_{36}$ フルオロアルキル）リン酸エステル又はそれらの塩が好ましい。より具体的には次に示される一般式（7）で表されるモノフルオロアルキルリン酸エステル



又は一般式（8）で表されるジフルオロアルキルリン酸エステル



（式中 $R_1$ は直鎖また分岐フルオロアルキル基を、 $X$ は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、炭素数1～4のアルキルアンモニウムのいずれかを示す）が挙げられる。これらのモノエステルとジエステルは混合して用いてもよい。

好ましい。また $R_1$ は、炭素原子とフッ素原子のみから構成されたパーフルオロアルキル基でも、水素の一部がフッ素で置き換わったフルオロアルキル基でもよい。ただし後者の場合にも、撥液性の向上のために、フッ素の割合は多い方が好ましく、特に、末端基は $CF_3$ -基であることが好ましい。

Xで示されるアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどが挙げられ、アルカリ土類金属としては、カルシウム、バリウム、ストロンチウムなどが挙げられ、炭素数1～4のアルキルアンモニウムとしては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン又は、トリプロピルアミンなどとプロトンとで形成されるアルキルアンモニウムが挙げられる。安定性、処理の容易さの観点から、Xとしては水素原子が最も好ましい。

フルオロアルキルリン酸エステル化合物を用いたコーティング方法としては、例えば(1)フルオロアルキルリン酸エステル化合物を含有する処理液中に金属を浸漬する方法、(2)当該処理液を直接金属表面へ塗布する方法、(3)当該処理液中に二片の金属を浸漬し、それらの間に電圧を印加して電気分解する方法などが挙げられる。

この処理液に用いる溶剤としては、フルオロアルキルリン酸エステルを可溶性溶剤であれば特に限定されるものではないが、例えば、アルコール、エーテル、フルオロカーボンなどが挙げられる。この処理液中にフルオロアルキルリン酸エステルは、通常0.01～50重量%配合されるか、特に0.1～10重量%配合することが好ましい。

上記(1)の方法は、例えば上記の処理液に、金属板を所定温度で所定時間保持することにより、フルオロアルキルリン酸エステルを金属表面に吸着させることにより行うことができる。

上記(2)の方法は、例えば上記の処理液を、筆、ハケ等で直接金属表面にぬる、あるいは、スプレー、霧吹き等で金属表面に吹き付ける処理を行った後、金属を空気中で所定時間静置し、溶媒を揮散させることにより行うことができる。

時間、印加することによって、陽極側の金属表面にフルオロアルキルリン酸エステルを吸着させることにより行うことができる。

上記の如くして得られる金属材料は、優れた撥液性（特に撥水性）を有し、種々の撥液性が要求される材料として有用である。

ところで、従来から、雪や氷が固体表面に付着するのを防ぐために、固体表面をなるべく平滑にし、雪や氷との摩擦を低減する方法がとられていた。またフッ素化合物粒子を成分として含む撥水塗料で固体表面を覆うことによって、耐着雪性が付与できることが指摘されている（特開平 6 - 1 2 2 8 3 8 号～同 6 - 1 2 2 8 4 1 号公報）。しかしながら、金属表面においては、それを平滑にしただけでは、金属表面と水との親和性が高いため、十分な耐着雪性・耐着氷性は得られない。一方、表面をフッ素化合物粒子を成分とする塗料で処理する方法は、表面の強度が十分でなくまたフッ素化合物が高価であるため広く使用されていない。

これに対し、本発明金属材料は、十分な機械的強度を有し、安価であり、かつ耐着雪性・耐着氷性が優れており、冷凍用倉庫中の棚や荷物、アンテナ、ケーブル、鉄塔、土木機械用治具、家屋、屋根などの材料として広く使用することができる。

また、寒冷地の凍結した地表面や雪国における積雪面、冷凍用倉庫中の凍結した床面などにおいては、摩擦力が著しく低下しており、わずかな傾きで静置した物体が滑り動いたり、人が歩行の際すべって転倒するなど、危険である。このような危険を防止すべく、接触する表面の間の摩擦力を増加させる目的で、固体表面上に凹凸構造を作製することは従来から行われている方法である。極端な場合には、靴の底にスパイクや針状の突起物を作ることによって、氷雪面上での滑りを防止している。

しかしながら、スパイク等の鋭い突起物を有する表面は、それを氷雪のない路面や床面に置いたとき、路面や床面を極度に傷つける可能性がある。また、人が誤って突起物に触れてけかをする危険もある。一方、摩擦を増加させるために全

上の環境下では、氷雪から溶けだした水が金属表面を覆い、潤滑剤として働いて、摩擦力の向上を阻害する。

これに対し、本発明の対氷雪滑り止め金属材料は、鋭い突起物を有さないにもかかわらず、氷雪面上で高い摩擦を生じるので、冷凍用倉庫中の棚や荷物、靴、車両の輪どめなどの氷や雪と金属が接触する面の滑り止め材料として使用することができる。また、本発明金属材料表面への着氷や着雪が極めて少なく、更に温度が摂氏零度以上になって氷雪が融解しても水が表面を覆うことがなく、かつ路面や床面を傷つけない。

更にまた、本発明によって得られた撥液性金属表面を、エアコンや冷凍・冷蔵庫などの熱交換器の空気側伝熱面に用いられれば、着霜現象を長期にわたって抑制することができる。その結果、着霜による熱交換効率の低下を減少させることができる。

また、本発明によって得られた撥液性金属表面を、流水管やじょうごなどのように内部を液体が流れる管（流液管）の液体との接触面に用いられれば、液体の流れが速く、かつ、使用後に液残りのない流液管を得ることができる。

### 実施例

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1 及び比較例 1

サイズ 30 cm × 10 cm、厚さ 0.3 mm の亜鉛板（ニラコ社製）を粗さ 1200 番の紙ヤスリで磨くことで表面に凹凸構造（高さ 5 μm、幅 1 ~ 50 μm、平面視で 1 cm<sup>2</sup> あたりの実表面積 3.3 cm<sup>2</sup>、接触面積 0.0026 cm<sup>2</sup>）を形成し、1H、1H、2H、2H-パーフルオロオクチルトリクロロシラン（PCR社製）を用いてカップリング処理を行い、表面を撥水化した。カップリング処理はヘキサデカン（東京化成社製）300 g、四塩化炭素（関東化学社製、特級）30 g、クロロホルム（関東化学社製、特級）30 g を混合してモレキュラーシーフ 3A

り行った。カップリング処理後、クロロホルム 300 ml で 2 回洗浄後、自然乾燥し、それを更に水洗浄後、自然乾燥させた。

金属表面の蒸留水に対する接触角は光学式接触角計測定装置（協和界面科学社製、CA-A 型）を用いて測定した。すなわち図 1（a）、（b）に示すように試験試料 1 を上記光学式接触角計の試料台 2 に載置し、液滴滴下用のシリンジ 3 に蒸留水を 0.5 ml 入れ、シリンジ 3 の針の先に直径 1 mm の液滴 4 を作った。液滴 4 と試験試料 1 との間を約 1 cm に保ち、シリンジ 3 に振動を与えて針先の液滴 4 を試験試料 1 の上に落下させた。液滴 4 を落下させた後、液滴 4 と試験試料 1 との間の接触角（ $\theta$ ）を測定した。

平らな亜鉛板上での水の接触角は 79 度であったが、亜鉛板を紙ヤスリで磨くことにより、水に対する接触角が 29 度まで減少し、親水性表面となった。その親水性表面をシランカップリング処理することによって、水に対する接触角が 141 度となるような撥水性表面が得られた。

比較例として水の接触角が 79 度である平らな亜鉛板表面を同様なシランカップリング処理したところ、水に対する接触角は 105 度にしかならず、十分な撥水性は得られなかった。また、この亜鉛板表面の凹凸の高さは 1  $\mu\text{m}$  以下、幅は 300  $\mu\text{m}$  以上、平面視で 1  $\text{cm}^2$  あたりの実表面積は 1.0 ~ 1.2  $\text{cm}^2$ 、接触面積は 0.6  $\text{cm}^2$  以上であった。

#### 実施例 2

サイズ 30 cm  $\times$  10 cm、厚さ 0.3 mm の亜鉛板（ニラコ社製）を、塩酸で pH を 3 に調整した水溶液に 3 日間室温で浸漬した。表面を電子顕微鏡（日立社製、FE-SEM、S-4000）を用いて観察したところ、図 2 のように微細な凹凸構造が形成されていた。この凹凸構造の高さは 2 ~ 50  $\mu\text{m}$ 、幅は 0.5 ~ 25  $\mu\text{m}$ 、平面視で 1  $\text{cm}^2$  あたりの実表面積は 16.2  $\text{cm}^2$ 、接触面積は 0.0043  $\text{cm}^2$  であった。

表面の撥液化はオクタデシルトリクロロシラン（東京化成社製）を用いたカップリング処理により行った。カップリング処理は、ヘキサデカン（東京化成社製）

デシルトリクロロシラン約1 gを加え、その処理液に亜鉛板を室温乾燥窒素雰囲気下で12時間浸漬することにより行った。処理後、クロロホルム300 mlで二回洗浄し、室温で自然乾燥を行った。乾燥後、サンプルを水で洗い、再び室温で自然乾燥させた。

このようにして得られた亜鉛板試料の水及びグリセリンに対する接触角を、光学式接触角測定装置（協和界面科学社製、CA-A型）を用いて測定した。平らな亜鉛板上での水の接触角は79度であったが、それを酸に浸漬することにより、水に対する接触角が16度まで減少し、親水性表面となった。その親水性表面をシランカップリング処理することによって、水に対する接触角が160度、グリセリンに対する接触角が155度となるような撥液性表面が得られた。

#### 実施例3及び比較例2

サイズ30 cm×10 cm、厚さ0.3 mmのアルミニウム板（ニラコ社製）を、水道水700 mlに水酸化ナトリウム30 gを加えてアルカリ水溶液としたものに室温で3時間浸漬した。表面の構造を電子顕微鏡（日立社製、FE-SEM、S-4000）を用いて観察したところ、図3のように微細な凹凸構造が形成されていた。この凹凸構造の高さは2  $\mu$ m、幅は1~20  $\mu$ m、平面視で1 cm<sup>2</sup>あたりの実表面積は4.3 cm<sup>2</sup>、接触面積は0.0015 cm<sup>2</sup>であった。

表面の撥水化はイソプロピルトリイソステアロイルチタネート（品種：KR-TTS、味の素社製）を用いたカップリング処理により行った。カップリング処理は、モレキュラーシーブ3A（和光社製）を用いて脱水したトルエン（和光社製、特級）300 mlにKR-TTS約5 gを混合し、その処理液にアルミニウム板を温度100℃で5時間浸漬することにより行った。カップリング処理後、トルエン300 mlで二回洗浄し、室温で乾燥後、更に水で洗浄し、室温で自然乾燥させた。

このようにして得られたアルミニウム板試料の水に対する接触角を光学式接触角測定装置（協和界面科学社製、CA-A型）を用いて測定した。平らなアルミニウム板上での水の接触角は70度であったが、それをアルカリ溶液に浸漬する



る接触角が158度となるような撥水性表面が得られた。

比較例として、水の接触角が70度である平らなアルミニウム板表面に同様なカップリング処理をしたところ、水に対する接触角は110度にしかならず、十分な撥水性は得られなかった。また、このアルミニウム板表面の凹凸の高さは1  $\mu\text{m}$  以下、幅は300  $\mu\text{m}$  以上、平面視で1  $\text{cm}^2$ あたりの実表面積は1.1  $\text{cm}^2$ 、接触面積は0.5  $\text{cm}^2$ 以上であった。

#### 実施例4及び比較例3

サイズ30  $\text{cm} \times 10 \text{ cm}$ 、厚さ0.3  $\text{mm}$ の鉄板（ニラコ社製）を、濃度3重量%の食塩水に浸漬し、取り出して空气中で2週間放置することで表面を腐蝕させて微細な凹凸構造（高さ2~20  $\mu\text{m}$ 、幅0.5~30  $\mu\text{m}$ 、平面視で1  $\text{cm}^2$ あたりの実表面積13.7  $\text{cm}^2$ 、接触面積0.005  $\text{cm}^2$ ）を形成し、オクタデシルトリクロロシラン（東京化成社製）を用いてカップリング処理を行い、表面を撥水化した。カップリング処理は、ヘキサデカン（東京化成社製）300  $\text{g}$ 、四塩化炭素（関東化学社製、特級）30  $\text{g}$ 、クロロホルム（関東化学社製、特級）30  $\text{g}$ を混合してモレキュラーシーブ3Aで脱水した溶媒にオクタデシルトリクロロシラン約1  $\text{g}$ を加え、鉄板を室温乾燥窒素雰囲気下で12時間浸漬することにより行った。カップリング処理後、クロロホルム300  $\text{ml}$ で2回洗浄後、自然乾燥させた。

このようにして得られた鉄板試料の水に対する接触角を光学式接触角測定装置（協和界面科学社製、CA-A型）を用いて測定した。平らな鉄板上での水の接触角は83度であったが、それを自然腐蝕させることにより水に対する接触角が3度以下まで減少し、親水性表面となった。その親水性表面をシラン系カップリング剤で処理することによって、水に対する接触角が160度となるような撥水性表面が得られた。

比較例として、水の接触角が83度である平らな鉄板表面に同様なカップリング処理をしたところ、水に対する接触角は103度にしかならず、十分な撥水性は得られなかった。また、この鉄板表面の凹凸の高さは1  $\mu\text{m}$  以下、幅は

## 実施例 5

サイズ 30 cm × 10 cm、厚さ 1 mm の亜鉛板（ニラコ社製）二枚を、0.01 mol/l の塩化亜鉛水溶液中に電極として 42 mm の間隔をおいて対向させて設置し、直流安定化電源（インステックス社製、GPS-3030）により両極間に 1.0 V の定電圧を 5 時間印加した。その結果、陰極の亜鉛板表面に塩化亜鉛水溶液中の亜鉛イオンが析出した。その陰極表面の微細構造を電子顕微鏡（日立社製、FE-SEM、S-4000）で観察したところ、図 4 のように微細な凹凸構造が形成されていた。この凹凸構造の高さは 1 ~ 20  $\mu\text{m}$ 、幅は 0.2 ~ 30  $\mu\text{m}$ 、平面視で 1  $\text{cm}^2$  あたりの実表面積は 15.3  $\text{cm}^2$ 、接触面積は 0.011  $\text{cm}^2$  であった。

撥液化はオクタデシルトリクロロシラン（東京化成社製）を用いたカップリング処理により行った。カップリング処理は、ヘキサデカン（東京化成社製）300 g、四塩化炭素（関東化学社製、特級）30 g、クロロホルム（関東化学社製、特級）30 g を混合してモレキュラーシーブ 3A で脱水した溶媒にオクタデシルトリクロロシラン約 1 g を加え、陰極として用いた亜鉛板を室温乾燥窒素雰囲気下で 12 時間浸漬することにより行った。カップリング処理後、クロロホルム 300 ml で 2 回洗浄後、自然乾燥させた。

このようにして得られた亜鉛板試料の水、グリセリン（関東化学社製、特級）ぬれ指数標準液 No. 54、及び No. 48（和光社製）に対する接触角を光学式接触角測定装置（協和界面科学社製、CA-A 型）を用いて測定した。

平らな亜鉛板上での水の接触角は 79 度であったが、それを電気分解処理することにより水に対する接触角が 3 度以下にまで減少し、親水性表面となった。その親水性表面をシランカップリング剤で処理することによって、各種液体に対する接触角が表 1 に示す値となるような撥液性表面が得られた。

表 1

	水	グリセリン	ぬれ指数標準液 No. 54	ぬれ指数標準液 No. 48
--	---	-------	-------------------	-------------------

## 実施例 6

実施例 5 において亜鉛板の代りにサイズ  $30\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 、厚さ  $1\text{ mm}$  のアルミニウム板（ニラコ社製）2枚を、塩化亜鉛水溶液の代りに  $2.5\text{ N}$  - 硫酸  $50\text{ ml}$  とイオン交換水 1 リットルを混合したものを用いた以外は実施例 5 と同様に設置し、直流安定化電源（インステック社製、GPS-3030）を用いて電極電流密度  $10\text{ mA/cm}^2$  で 3 時間通電した。その結果、陽極のアルミニウム板表面からアルミニウムが溶出し、表面に微細な凹凸構造が形成された。その陽極表面の微細構造を電子顕微鏡（日立社製、FE-SEM、S-4000）を用いて観察したところ、図 5 のように微細な凹凸構造が形成されていた。この凹凸構造の高さは  $2\text{ }\mu\text{m}$ 、幅は  $1 \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 、平面視で  $1\text{ cm}^2$  あたりの実表面積は  $14.7\text{ cm}^2$ 、接触面積は  $0.0072\text{ cm}^2$  であった。

撥液化は 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロオクチルトリクロロシラン（PCR 社製）を用いたカップリング処理により行った。カップリング処理は、ヘキサデカン（東京化成社製） $300\text{ g}$ 、四塩化炭素（関東化学社製、特級） $30\text{ g}$ 、クロロホルム（関東化学社製、特級） $30\text{ g}$  を混合してモレキュラーシーブ 3 A で脱水した溶媒に 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロオクチルトリクロロシラン約  $1\text{ g}$  を加え、陽極として用いたアルミニウム板を室温乾燥窒素雰囲気下で 12 時間浸漬することにより行った。カップリング処理後、クロロホルム  $300\text{ ml}$  で 2 回洗浄後、乾燥し、再び水洗浄後、室温で自然乾燥させた。

このようにして得られたアルミニウム板試料の水、グリセリン（関東化学社製、特級）、ぬれ指数標準液 No. 54 及び No. 48（和光社製）に対する接触角を光学式接触角測定装置（協和界面科学社製、CA-A 型）を用いて測定した。

平らなアルミニウム板上での水の接触角は  $70$  度であったが、それを電気分解処理することにより水に対する接触角が  $3$  度以下にまで減少し、親水性表面となった。その親水性表面をシランカップリング剤で処理することによって、各種液体に対する接触角が表 2 に示す値となるような撥液性表面が得られた。

表 2

	水	グリセリン	ぬれ指数標準液 No 5 4	ぬれ指数標準液 No 4 8
接触角 (度)	167	166	142	135

## 試験例 1

実施例 1 のようにして得られた超撥水亜鉛液を用いて、以下の如くしてその耐着氷性及び耐着雪性を評価した。

耐着氷性の評価に用いた氷は、一辺が 2 cm のブロック状の氷（製氷機：HOSHIZAKI 社製、IM-200DWJ により作製）と、これを同装置により最大長さ 1 cm に砕いたザラメ氷を図 6 のように固めたものを用いた。耐着雪性の評価には、天然の雪（福島県、台鞍スキー場）を図 6 のように固めたものを使用した。

上記のようにして得られた超撥水性亜鉛板を図 7 のように地面に水平に設置する。その後、雪あるいは氷 1 をサンプル板 2 の上に設置し、サンプル板 2 を徐々に傾けてゆく。そして、雪あるいは氷 1 が滑り出す角度  $\theta_{slip}$  を記録した。

気温  $-5^{\circ}\text{C}$  条件下では、ブロック氷は  $\theta_{slip}$  が  $25^{\circ}$  で滑り始めた。ザラメ氷上でも  $\theta_{slip}$  が  $25^{\circ}$  で滑り出し、雪（気温  $2^{\circ}\text{C}$ ）に対する  $\theta_{slip}$  は  $20^{\circ}$  であった。比較例として、未処理の平らな亜鉛板で同様な実験を行ったところ、ブロック氷及びザラメ氷に対する  $\theta_{slip}$  は  $50^{\circ}$  以上であり、雪に対する  $\theta_{slip}$  は  $90^{\circ}$  となった。この亜鉛板表面の凹凸の幅は  $300\text{ }\mu\text{m}$  以上、高さは  $1\text{ }\mu\text{m}$  以下、 $1\text{ cm}^2$  あたりの実表面積は  $1.0 \sim 1.2\text{ cm}^2$ 、剛体  $1\text{ cm}^2$  あたりの接触面積は  $0.6\text{ cm}^2$  以上であった。

## 試験例 2

実施例 2 のようにして得られた撥水性亜鉛板を図 7 のように地面に水平に設置する。その後、雪あるいは氷 1 をサンプル板 2 の上に設置し、サンプル板 2 を徐々に傾けてゆく。そして、雪あるいは氷 1 が滑り出す角度  $\theta_{slip}$  を記録した。気温  $-5^{\circ}\text{C}$  の条件下では、ブロック氷は  $25^{\circ}$  で滑り始めた。ザラメ氷上では  $25^{\circ}$  で滑り出し、雪（気温  $2^{\circ}\text{C}$ ）に対する  $\theta_{slip}$  は  $20^{\circ}$  であった。

及びザラメ氷に対する $\theta_{slip}$ は50度以上であり、雪に対する $\theta_{slip}$ は90度となった。

### 試験例 3

実施例3のようにして得られた撥水性アルミニウム板を図7のように地面に水平に設置する。その後、雪あるいは氷1をサンプル板2の上に設置し、サンプル板2を徐々に傾けてゆく。そして、雪あるいは氷1が滑り出す角度 $\theta_{slip}$ を記録した。気温-5℃条件下では、ブロック氷は $\theta_{slip}$ が24度で滑り始めた。ザラメ氷上でも $\theta_{slip}$ が24度で滑り出し、雪(気温2℃)に対する $\theta_{slip}$ は20~22度であった。比較例として、未処理の平らなアルミニウム板で同様な実験を行ったところ、ブロック氷及びザラメ氷に対する $\theta_{slip}$ は50度以上であり、雪に対する $\theta_{slip}$ は90度となった。

### 試験例 4

実施例4のようにして得られた撥水性鉄板を図7のように地面に水平に設置する。その後、雪あるいは氷1をサンプル板2の上に設置し、サンプル板2を徐々に傾けてゆく。そして、雪あるいは氷1が滑り出す角度 $\theta_{slip}$ を記録した。気温-5℃条件下では、ブロック氷は $\theta_{slip}$ が16~17度で滑り始めた。ザラメ氷上でも $\theta_{slip}$ が16~17度で滑り出し、雪(気温2℃)に対する $\theta_{slip}$ は16~20度であった。比較例として、未処理の平らな鉄板で同様な実験を行ったところ、ブロック氷及びザラメ氷に対する $\theta_{slip}$ は60度以上であり、雪に対する $\theta_{slip}$ は90度であった。

### 試験例 5

実施例5のようにして得られた撥水性亜鉛板を図7のように地面に水平に設置する。その後、雪あるいは氷1をサンプル板2の上に設置し、サンプル板2を徐々に傾けてゆく。そして、雪あるいは氷1が滑り出す角度 $\theta_{slip}$ を記録した。気温-5℃条件下では、ブロック氷は $\theta_{slip}$ が25度で滑り始めた。ザラメ氷上でも $\theta_{slip}$ が25度で滑り出し、雪(気温2℃)に対する $\theta_{slip}$ は20度であった。比較例として、未処理の平らな亜鉛板で同様な実験を行ったところ、ブロック氷及びザラメ氷に対する $\theta_{slip}$ は50度以上であり、雪に対する $\theta_{slip}$ は90度であった。

## 試験例 6

実施例 6 のようにして得られた撥水性アルミニウム板を図 7 のように地面に水平に設置する。その後、雪あるいは氷 1 をサンプル板 2 の上に設置し、サンプル板 2 を徐々に傾けてゆく。そして、雪あるいは氷 1 が滑り出す角度  $\theta_{slip}$  を記録した。気温  $-5^{\circ}\text{C}$  条件下では、ブロック氷は  $\theta_{slip}$  が  $23$  度で滑り始めた。ザラメ氷上でも  $\theta_{slip}$  が  $23$  度で滑り出し、雪（気温  $2^{\circ}\text{C}$ ）に対する  $\theta_{slip}$  は  $16$  度であった。比較例としてシランカップリング処理を施す前の微細構造を有し、親水性表面に対して同様な実験を行ったところ、気温  $-5^{\circ}\text{C}$  条件下では、ブロック氷に対する  $\theta_{slip}$  は  $50$  度、ザラメ氷に対する  $\theta_{slip}$  は  $90$  度となり、耐着雪性及び耐着氷性には、表面の微細構造とその表面の化学的な撥水処理が必要であることがわかる。

## 試験例 7

実施例 6 で作成した撥水性アルミニウム板を地面に対して  $60$  度傾けて設置し（花王（株）、酒田工場敷地内、気温  $1^{\circ}\text{C}$ ）、その表面での雪の積もり具合を調査した。その結果、撥水アルミニウム表面では雪は極めて迅速に滑り落ち、つもらないことがわかった。比較例として、平らなアルミニウムにカップリング処理を施したアルミニウム板についても同様な実験をしたところ、一面に雪が付着してしまうことがわかった。

## 試験例 8

実施例 1 のようにして得られた超撥水亜鉛板を長さ  $25\text{ cm}$  のところで図 8 のように折り曲げ、更に図 9 に示す容器にブロック氷（ $2\text{ cm}$  角）、粗目氷（長さ  $1\text{ cm}$  程度）、又は雪を入れて、この上に超撥水亜鉛板を設置する。そして、ブロック氷（ $2\text{ cm}$  角）、粗目氷（長さ  $1\text{ cm}$  程度）、又は雪を入れた容器を徐々に傾けて行き、超撥水亜鉛板が滑り始める時の角度  $\theta_{slip}$  を測定したところ、氷上（気温  $5^{\circ}\text{C}$ ）では  $\theta_{slip}$  が  $20 \sim 30$  度で滑り始めた。粗目氷上（気温  $5^{\circ}\text{C}$ ）では  $\theta_{slip}$  が  $33$  度で滑り出し、雪上（気温  $2^{\circ}\text{C}$ ）では測定限界である  $80$  度になっても滑らなかった。

った。また、比較例として紙ヤスリで磨くことにより水に対する接触角が29度まで減少した亜鉛板に対しても同様の試験を行ったところ、 $\theta_{111}$ の値は大きく滑り止め効果はあるが、表面に氷や雪が付着してしまい実用上問題があった。この亜鉛板表面の凹凸の幅は1~50  $\mu\text{m}$ 、高さは5  $\mu\text{m}$ 、1  $\text{cm}^2$ あたりの実表面積は3.3  $\text{cm}^2$ 、剛体1  $\text{cm}^2$ あたりの接触面積は0.0026  $\text{cm}^2$ であった。

#### 試験例 9

実施例2のようにして得られた超撥水亜鉛板を図8のように加工し、更に図9に示す容器にブロック氷(2 cm角)、粗目氷(長さ1 cm程度)、又は雪を入れて、この上に超撥水亜鉛板を設置する。そして、ブロック氷(2 cm角)、粗目氷(長さ1 cm程度)、又は雪を入れた容器を徐々に傾けて行き、超撥水亜鉛板が滑り始める時の角度 $\theta_{111}$ を測定したところ、氷上(気温5℃)では $\theta_{111}$ が20~30度で滑り始めた。粗目氷上(気温5℃)では $\theta_{111}$ がおおよそ30度で滑り出し、雪上(気温2℃)では測定限界である80度になっても滑らなかった。

比較例として、平らな亜鉛板で同様な実験をしたところ、氷上では $\theta_{111}$ はおおよそ10度、粗目氷上では $\theta_{111}$ は7度、そして雪上での $\theta_{111}$ は10~12度であった。また、比較例として酸浸漬により水に対する接触角が16度まで減少した亜鉛板に対しても同様の試験を行ったところ、 $\theta_{111}$ の値は大きく滑り止め効果はあるが、表面に氷や雪が付着してしまい実用上問題があった。

#### 試験例 10

実施例3のようにして得られた超撥水アルミニウム板を図8のように加工し、更に図9に示す容器にブロック氷(2 cm角)、粗目氷(長さ1 cm程度)、又は雪を入れて、この上に超撥水アルミニウム板を設置する。そして、ブロック氷(2 cm角)、粗目氷(長さ1 cm程度)、又は雪を入れた容器を徐々に傾けて行き、超撥水アルミニウム板が滑り始める時の角度 $\theta_{111}$ を測定したところ、氷上(気温5℃)では $\theta_{111}$ が30度で滑り始めた。粗目氷上(気温5℃)でも $\theta_{111}$ が30度で滑り出し、雪上(気温2℃)では測定限界である80度になっても滑らなかった。

11-44141-1

度であった。また、比較例としてアルカリ水溶液に3時間浸漬することで水に対する接触角が3度以下まで減少した超親水性アルミニウム板に対しても同様な試験を行ったところ、 $\theta_{\text{slip}}$ の値は大きく滑り止め効果はあるものの、表面に氷や雪が付着してしまい実用上問題があった。このアルミニウム板表面の凹凸構造は幅1~20  $\mu\text{m}$ 、高さ2  $\mu\text{m}$ 、1  $\text{cm}^2$ あたりの実表面積4.3  $\text{cm}^2$ 、剛体1  $\text{cm}^2$ あたりの接触面積0.0015  $\text{cm}^2$ であった。

#### 試験例11

実施例4のようにして得られた超撥水鉄板を図8のように加工し、更に図9に示す容器にブロック氷(2 cm角)、粗目氷(長さ1 cm程度)、又は雪を入れて、この上に超撥水鉄板を設置する。そして、ブロック氷(2 cm角)、粗目氷(長さ1 cm程度)、又は雪を入れた容器を徐々に傾けて行き、超撥水鉄板が滑り始める時の角度 $\theta_{\text{slip}}$ を測定したところ、氷上(気温5℃)では $\theta_{\text{slip}}$ が約30度を超えたあたりで滑り始めた。粗目氷上(気温5℃)でも $\theta_{\text{slip}}$ が30度で滑り出し、雪上(気温2℃)では測定限界である80度になっても滑らなかった。

比較例として、平らな鉄板で同様な実験をしたところ、氷上では $\theta_{\text{slip}}$ は10度以下、粗目氷上では $\theta_{\text{slip}}$ は7度、そして雪上では $\theta_{\text{slip}}$ は10~12度であった。また、比較例として食塩水に浸漬することで水に対する接触角が3度以下まで低下した鉄板に対しても同様の試験を行ったところ、 $\theta_{\text{slip}}$ の値は大きく滑り止め効果はあるものの、表面に氷や雪が付着してしまい実用上問題があった。この鉄板表面の凹凸構造は、幅0.5~30  $\mu\text{m}$ 、高さ2~20  $\mu\text{m}$ 、1  $\text{cm}^2$ あたりの実表面積13.7  $\text{cm}^2$ 、剛体1  $\text{cm}^2$ あたりの接触面積0.005  $\text{cm}^2$ であった。

#### 試験例12

実施例5のようにして得られた超撥水亜鉛板を図8のように加工し、更に図9に示す容器にブロック氷(2 cm角)、粗目氷(長さ1 cm程度)、又は雪を入れて、この上に超撥水亜鉛板を設置する。そして、ブロック氷(2 cm角)、粗目氷(長さ1 cm程度)、又は雪を入れた容器を徐々に傾けて行き、超撥水亜鉛板が滑り始める時の角度 $\theta_{\text{slip}}$ を測定したところ、氷上(気温5℃)では $\theta_{\text{slip}}$ が約30度を超えたあたりで滑り始めた。粗目氷上(気温5℃)でも $\theta_{\text{slip}}$ が30度で滑り出し、雪上(気温2℃)では測定限界である80度になっても滑らなかった。



2℃)では測定限界である80度になっても滑らなかった。

比較例として、平らな亜鉛板で同様な実験をしたところ、氷上では $\theta_{\text{slip}}$ は10度、粗目氷上では $\theta_{\text{slip}}$ は7度、そして雪上では $\theta_{\text{slip}}$ は10～12度であった。また、比較例として微細構造を形成した親水性亜鉛板に対しても同様の試験を行ったところ、 $\theta_{\text{slip}}$ の値は大きく滑り止め効果はあるものの、表面に氷や雪が付着してしまい実用上問題があった。

#### 試験例 13

実施例6のようにして得られた超撥水アルミニウム板を図8のように加工し、更に図9に示す容器にブロック氷(2cm角)、粗目氷(長さ1cm程度)、又は雪を入れて、この上に超撥水アルミニウム板を設置する。そして、ブロック氷(2cm角)、粗目氷(長さ1cm程度)、又は雪を入れた容器を徐々に傾けて行き、超撥水アルミニウム板が滑り始める時の角度 $\theta_{\text{slip}}$ を測定したところ、氷上(気温-5℃)では $\theta_{\text{slip}}$ が28度で滑り始めた。粗目氷上(気温-5℃)では $\theta_{\text{slip}}$ が32度で滑り出し、雪上(気温2℃)では測定限界である80度になっても滑らなかった。

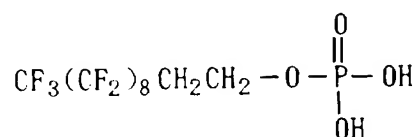
比較例として、平らなアルミニウム板で同様な実験をしたところ、氷上では $\theta_{\text{slip}}$ は8度以下、粗目氷上では $\theta_{\text{slip}}$ は7度以下、そして雪上では $\theta_{\text{slip}}$ は12～13度であった。また、比較例として表面に微細構造を形成することで水に対する接触角が3度以下であるアルミニウム板に対しても同様の試験を行ったところ、 $\theta_{\text{slip}}$ の値は大きく滑り止め効果はあるものの、表面に氷や雪が付着してしまい実用上問題があった。

#### 実施例7及び比較例4

1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデカノール(PCR社製)100g、105重量%ポリリン酸98.5gとイソプロピルエーテル200gを4つ口反応フラスコに入れ混合し、70℃まで昇温し、12時間混合した。反応混合物を60℃まで冷却した後、水17gを添加し、70℃で加水分解を8時間行った。30℃まで冷却後、ジエチルエーテル350ml、水180mlとエタノール70ml

を取り出し溶媒を留去すると 1.12 g の白色固体が得られた。白色固体中には 1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルリン酸エステル（化合物 7a）が 96.5%含まれていた。

化合物 7a



金属表面の撥液化処理は以下のようにして行った。サイズ 10 cm × 5 cm、厚さ 1.0 mm の平滑なアルミニウム板、ステンレス 18 板、亜鉛板（各ニカラ社製）を各々化合物 7a の 2.0 重量%エタノール溶液へ、室温で 1 週間浸漬処理し、エタノールで洗浄したあと、乾燥させた。

金属表面の液体に対する接触角は光学式接触角計測定装置（協和界面科学社製 CA-A 型）を用いて測定した。すなわち図 1（a）、（b）に示すように試験試料 1 を上記光学式接触角計の試料台 2 に載置し、液滴滴下用のシリンジ 3 に液体を 0.5 ml 入れ、シリンジ 3 の針先に液滴 4 を作った。シリンジ 3 をゆっくりと下方に移動し、液滴 4 を試験試料 1 の上に接触させ、振動を与えて液滴 4 を試験試料 1 の上に置いた。この時の液滴 4 と試験試料 1 との間の接触角（θ）を測定した。液体は表 1 に示すものを用い、それぞれ市販の特級品をそのまま使用した。化合物 7a で撥液化処理したアルミニウム板、ステンレス 18 板、亜鉛板上での、各液体の接触角の測定結果を表 3 に示す。

比較例として、未処理の平滑なアルミニウム板、ステンレス 18 板、亜鉛板（各ニカラコ社製）上での各種液体の測定結果を表 3 に合わせて示す。

表 3

	アルミニウム板		ステンレス 18		亜鉛板	
	未処理	化合物 7 a 処理	未処理	化合物 7 a 処理	未処理	化合物 7 a 処理
溶媒	接触角	接触角	接触角	接触角	接触角	接触角
ヘキサシン	6.5	33.3	8.5	28	3>	28.5
ヘクタシン	5	45.8	10.6	52.6	3>	48
ヘカン	6.2	62.3	13	60.5	3>	64
ヘデカン	6.3	75.7	17.6	72.6	5.5	69.4
ヘキサデカン	3.8	86.4	20.9	77	12.4	76.2
ヘクタノール	3.6	72.8	19.2	64.6	10.5	77.3
ヘデカノール	16.4	90	25.4	79.6	20.7	78.4
ヘクロヘキサノール	19.3	84.4	28.3	90	27.5	87
ヘエチレングリコール	60.7	102.4	56.4	101.2	62.8	108.6
ヘリセリン	75.6	129.5	82.3	118.4	46.4	138.2
リスチン酸メチル	8.5	91.6	22.2	81.6	19.2	71.5
ルタル酸ジエチル	16.4	88.8	26.5	77.8	30	76
ジピン酸ジエチル	29.6	96.5	48.4	66.1	35	82.4
ロン酸ジメチル	47.5	101.2	52	83.2	35.4	93.2
ノアセチン	45.9	110	57.5	97.1	49.5	94.6
	76.4	114.4	77.8	123	87.8	117.3

化合物 7 a で処理されたアルミニウム板、ステンレス 18 板、亜鉛板上での各種液体の接触角は、未処理のものと比較して大きく増加し、化合物 7 a による処理によって撥液性が大きく向上していることがわかる。

#### 実施例 8

サイズ 10 cm × 5 cm、厚さ 1.0 mm の平滑な亜鉛板（ニラコ社製）二枚を 0.01 N 塩化亜鉛水溶液中で 5 cm の距離で対向配置し、直流安定化電源（インテックス社製、GPS-3030）を用いて電極電流密度 1 mA/cm<sup>2</sup> で 3 時間通電した。その結果、陰極の亜鉛板表面へ亜鉛が析出し、表面に微細な凹凸構造が形成された。この亜鉛板を蒸留水で洗浄後、乾燥させ、その微細構造を走査型電子顕微鏡（日立社製、S-4000）を用いて観察したところ、図 10 のように微細な凹凸構造が形成されていた。この凹凸構造の高さは 2 ~ 50 μm、幅は 0.5 ~ 25 μm、平面視野で 1 cm<sup>2</sup> 当たりの実表面積は 10.2 cm<sup>2</sup>、接触面積は 0.043 cm<sup>2</sup> であった。この微細な凹凸構造を持つ亜鉛板を化合物 7 a の 2.0 重量% エタノール溶液中、室温で 1 週間浸漬処理し、エタノールで洗浄後、乾燥させた。このようにして処理した亜鉛板の、表 4 に示す各種液体に対する接触角を測定した。その結果をジスマンプロットの形で図 11 に示す。また同時に図 11 には、実施例 7 に示した、化合物 7 a で撥液化処理した平滑な亜鉛板のデータも白抜きの記号で示した。

表 4

液 体		表面張力 (dyne/cm)
飽和炭化水素	ヘキサン	18.4
	オクタン	21.6
	デカン	23.8
	ドデカン	25.4
	ヘキサデカン	27.5
アルコール	オクタノール	27.5
	ドデカノール	29.4
	シクロヘキサノール	33.4
	ジエチレングリコール	45.2
	グリセリン	63.4
エステル	ミリスチン酸メチル	29.4
	グルタル酸ジエチル	32.3
	アジピン酸ジエチル	36.0
	モノアセチン	41.8
水	水	72.3

図 1 1 に示すように、平滑な亜鉛板を化合物 7 a で処理するよりも、微細な凹凸を形成した亜鉛板に化合物 7 a で処理する方が撥液性はるかに向上している。すなわち、凹凸の亜鉛板における  $\cos \theta$  の値は、平滑な亜鉛板の  $\cos \theta$  の値にくらべ、大きく負の方にシフトしている。しかもこのシフトは、従来の濡れ理論から予測されているような  $\cos \theta < 0$  となる表面張力の液体に対しておこるのみでなく、驚くことに、 $\cos \theta > 0$  となる表面張力の液体に対してもおきている。すなわち、化合物 7 a で処理された亜鉛表面が本来親液性を示すような液体に対しても、表面の凹凸化によって撥液性を示すようになる。このことによって、非常に広範な液体に対して撥液性を示す亜鉛表面が得られるようになった。

#### 実施例 9

サイズ 10 cm × 5 cm、厚さ 1.0 mm の平滑なアルミニウム板（ニラコ社製）二枚を 1 N 硫酸溶液中で 5 cm の距離で対向配置し、直流安定化電源（インテックス社製、GPS-3030）を用いて電極電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> で 3 時間通電した。その結果、陽極のアルミニウム板表面からアルミニウムが溶出し、表面に微細な

ていた。この凹凸の高さは  $2\ \mu\text{m}$ 、幅は  $1\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 、平面視野で  $1\text{cm}^2$  当たりの実表面積は  $16.2\text{cm}^2$ 、接触面積は  $0.0023\text{cm}^2$  であった。

この微細な凹凸構造を持つアルミニウム板を化合物 7 a の 2.0 重量% エタノール溶液中、室温で 1 週間浸漬処理し、エタノールで洗浄後、乾燥させた。このようにして処理したアルミニウム板の、表 4 に示す各種液体に対する接触角を測定した。その結果をジスマンプロットの形で図 13 に示す。また同時に図 13 には、実施例 7 に示した、化合物 7 a で撥液化処理した平滑なアルミニウム板のデータも白抜きの記号で示した。

図 13 に示すように、平滑なアルミニウム板を化合物 7 a で処理するよりも、微細な凹凸を形成したアルミニウム板に化合物 7 a で処理する方が撥液性のはるかに向上している。すなわち、凹凸のアルミニウム板における  $\cos\theta$  の値は、平滑なアルミニウム板の  $\cos\theta$  の値にくらべ、大きく負の方にシフトしている。しかもこのシフトは、従来の濡れ理論から予測されているような  $\cos\theta < 0$  となる表面張力の液体に対しておこるのみでなく、驚くことに、 $\cos\theta > 0$  となる表面張力の液体に対してもおきている。すなわち、化合物 7 a で処理されたアルミニウム表面が本来親液性を示すような液体に対しても、表面の凹凸化によって撥液性を示すようになる。このことによって、非常に広範な液体に対して撥液性を示すアルミニウム表面が得られるようになった。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、簡便な操作で種々の金属表面に優れた撥液性を付与することができる。

また、本発明金属材料は、耐着雪性・耐着氷性が優れており：冷凍用倉庫中の棚や荷物、アンテナ、ケーブル、鉄塔、土木機械用治具、家屋、屋根、道路標識等の掲示板などの材料として広く使用することができる。

更に本発明の対氷雪滑り止め金属材料は、鋭い突起物を有さないにもかかわらず、氷雪面上で高い摩擦を生じるので、冷凍用倉庫中の棚や荷物、靴、車両の輪

零度以上になって氷雪が融解しても水が表面を覆うことがなく、かつ路面や床面を傷つけない。

更にまた、本発明によって得られた撥液性金属材料は、エアコンや冷凍・冷蔵庫などの熱交換器の空気側伝熱面に用いれば、着霜による熱交換効率の低下を減少させることができる。

また、本発明によって得られた撥液性金属材料を、流水管やじょうご、各種液体のそそぎ口などのように内部を液体が流れる管（流液管）の液体との接触面に用いれば、液体の流れが速く、かつ、使用後に液残りのない流液管を得ることができる。

また、本発明によって得られた撥液性金属材料を、携帯用又は室内用のビデオ、テレビ、ラジオなどの各種電気機器、あるいはカメラ、時計などの精密機器の外装部に用いることにより、機器内部を水道水、雨水、海水、雪などから遮断し、感電やショートあるいはさびを防ぐことができる。更に、コンセント、ソケット、あるいは湯わかしポット、コーヒーマーカーなどの電気製品のケーブルのさしこみ口など、水がふれていると通電の際にショートや感電の危険がある部材に、本発明によって得られた撥液性金属材料を用いることにより、部材表面から水を排除し、ショートや感電の危険をなくすことができる。

また、本発明によって得られた撥液性金属材料を、手すり、ドアノブ、エレベーターの押ボタン周辺などに用いることによって、指紋汚れをつきにくくすることができる。

また、本発明によって得られた撥液性金属材料を、アクセサリ、時計などのうち人間の肌に直接触れる部分に用いることにより、汗の付着を防ぎ、更にはかぶれやしっしんを防止することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 表面に微細な凹凸構造を有し、水に対する接触角が30度以下となる金属表面の全部又は一部に撥液性物質をコーティングすることを特徴とする金属表面への撥液性付与方法。

2. 微細な凹凸構造の幅及び高さが、1nm～800 $\mu$ mである請求項1記載の撥液性付与方法。

3. 微細な凹凸構造の幅及び高さが、1nm～300 $\mu$ mである請求項1記載の撥液性付与方法。

4. 微細な凹凸構造の高さが300 $\mu$ m以下であり、平面視で該凹凸構造1cm<sup>2</sup>あたりの実表面積が3cm<sup>2</sup>以上であり、該凹凸構造表面に平滑な剛体をあてたときの接触面積が剛体表面1cm<sup>2</sup>あたり0.2cm<sup>2</sup>以下である請求項1記載の撥液性付与方法。

5. 微細な凹凸構造の高さが300 $\mu$ m以下であり、平面視で該凹凸構造1cm<sup>2</sup>あたりの実表面積が3cm<sup>2</sup>以上20cm<sup>2</sup>未満であり、該凹凸構造表面に平滑な剛体をあてたときの接触面積が剛体表面1cm<sup>2</sup>あたり0.2cm<sup>2</sup>以下である、請求項1記載の撥液性付与方法。

6. 微細な凹凸構造がフラクタル構造又は自己アファイン構造である請求項1～5のいずれかの項記載の撥液性付与方法。

7. 微細な凹凸構造を金属表面に作製する手段が、研磨又は切削の機械加工を金属表面に施す方法、酸又はアルカリの溶液に金属表面を浸漬する方法、金属を腐食させる方法、金属を電極して用い、電気分解を利用する方法又は金属を鋳造する方法である請求項1～6のいずれかの項記載の撥液性付与方法。

8. 微細な凹凸構造を有し水に対する接触角が30度以下となる金属表面に撥水性物質をコーティングしてなる超撥水表面を有することを特徴とする超撥水性金属材料。

9. 耐着雪・耐着氷性金属材料である請求項8記載の金属材料。



10のいずれかの項記載の金属材料。

12. 微細な凹凸構造の幅及び高さが、 $1\text{ nm} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ である請求項8～10のいずれかの項記載の金属材料。

13. 微細な凹凸構造の高さが $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、平面視で該凹凸構造 $1\text{ cm}^2$ あたりの実表面積が $3\text{ cm}^2$ 以上であり、該凹凸構造表面に平滑な剛体をあてたときの接触面積が剛体表面 $1\text{ cm}^2$ あたり $0.2\text{ cm}^2$ 以下である請求項8～10のいずれかの項記載の金属材料。

14. 微細な凹凸構造の高さが $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、平面視で該凹凸構造 $1\text{ cm}^2$ あたりの実表面積が $3\text{ cm}^2$ 以上 $20\text{ cm}^2$ 未満であり、該凹凸構造表面に平滑な剛体をあてたときの接触面積が剛体表面 $1\text{ cm}^2$ あたり $0.2\text{ cm}^2$ 以下である、請求項8～10のいずれかの項記載の金属材料。

15. 微細な凹凸構造がフラクタル構造又は自己アファイン構造である請求項8～14のいずれかの項記載の金属材料。

16. 金属表面の全部又は一部に、フルオロアルキルリン酸エステル化合物をコーティングすることを特徴とする、金属表面への撥液性付与方法。

17. フルオロアルキルリン酸エステル化合物が、モノフルオロアルキルリン酸エステル、ジフルオロアルキルリン酸エステル又はそれらの塩である請求項16記載の撥液性付与方法。

18. 金属表面にフルオロアルキルリン酸エステル化合物をコーティングしてなる超撥液表面を有することを特徴とする超撥液性金属材料。

## 補正書の請求の範囲

[1996年5月14日(14.05.96)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲1-18は補正された請求の範囲1-12に置き換えられた。(2頁)]

1. 表面に、凹凸構造の高さが $1\text{ nm} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ であり、平面視で該凹凸構造 $1\text{ cm}^2$ あたりの実表面積が $3\text{ cm}^2$ 以上 $20\text{ cm}^2$ 未満であり、該凹凸構造表面に平滑な剛体をあてたときの接触面積が剛体表面 $1\text{ cm}^2$ あたり $0.2\text{ cm}^2$ 以下である微細な凹凸構造を有し、水に対する接触角が $30$ 度以下となる金属表面の全部又は一部に撥液性物質をコーティングすることを特徴とする金属表面への撥液性付与方法。

2. 微細な凹凸構造がフラクタル構造又は自己アファイン構造である請求項1記載の撥液性付与方法。

3. 微細な凹凸構造を金属表面に作製する手段が、研磨又は切削の機械加工を金属表面に施す方法、酸又はアルカリの溶液に金属表面を浸漬する方法、金属を腐食させる方法、金属を電極して用い、電気分解を利用する方法又は金属を鋳造する方法である請求項1又は2記載の撥液性付与方法。

4. 撥液性物質が、フルオロアルキルリン酸エステル化合物である請求項1～3のいずれかの項記載の撥液性付与方法。

5. 凹凸構造の高さが $1\text{ nm} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ であり、平面視で該凹凸構造 $1\text{ cm}^2$ あたりの実表面積が $3\text{ cm}^2$ 以上 $20\text{ cm}^2$ 未満であり、該凹凸構造表面に平滑な剛体をあてたときの接触面積が剛体表面 $1\text{ cm}^2$ あたり $0.2\text{ cm}^2$ 以下である微細な凹凸構造を有し水に対する接触角が $30$ 度以下となる金属表面に撥水性物質をコーティングしてなる超撥水表面を有することを特徴とする超撥水性金属材料。

6. 耐着雪・耐着水性金属材料である請求項5記載の金属材料。

7. 対冰雪滑り止め金属材料である請求項5記載の金属材料。

8. 微細な凹凸構造かフラクタル構造又は自己アファイン構造である請求項5～7のいずれかの項記載の金属材料。

9. 撥水性物質が、フルオロアルキルリン酸エステル化合物である請求項5～8のいずれかの項記載の金属材料。

11. フルオロアルキルリン酸エステル化合物が、モノフルオロアルキルリン酸エステル、ジフルオロアルキルリン酸エステル又はそれらの塩である請求項10記載の撥液性付与方法。

12. 金属表面にフルオロアルキルリン酸エステル化合物をコーティングしてなる超撥液表面を有することを特徴とする超撥液性金属材料。

図 1

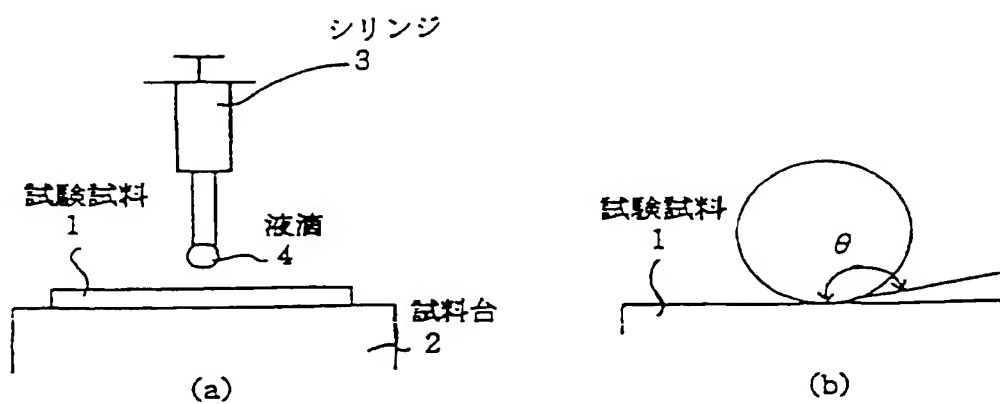


図 2

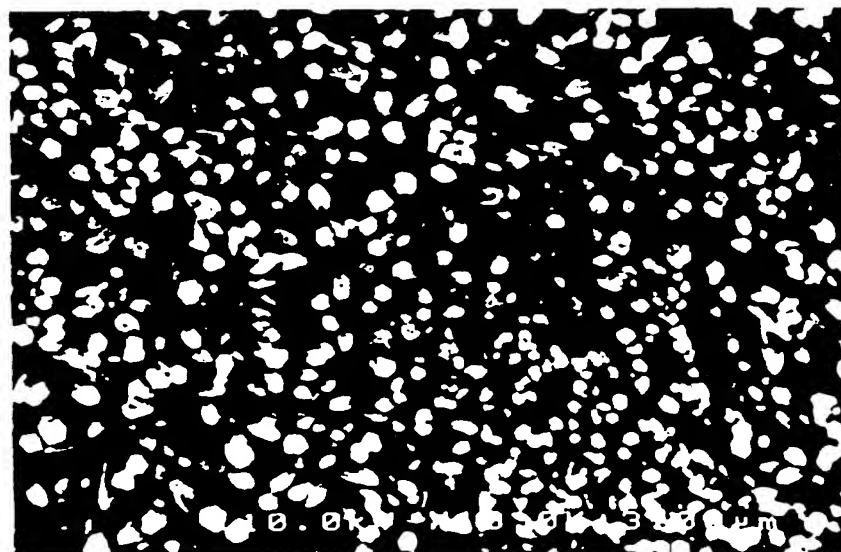


図 3

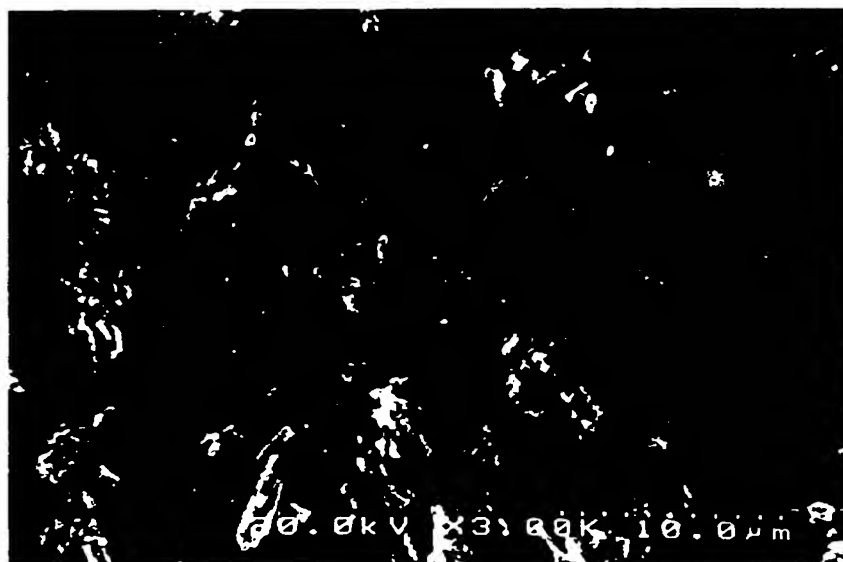


図 4



図 5

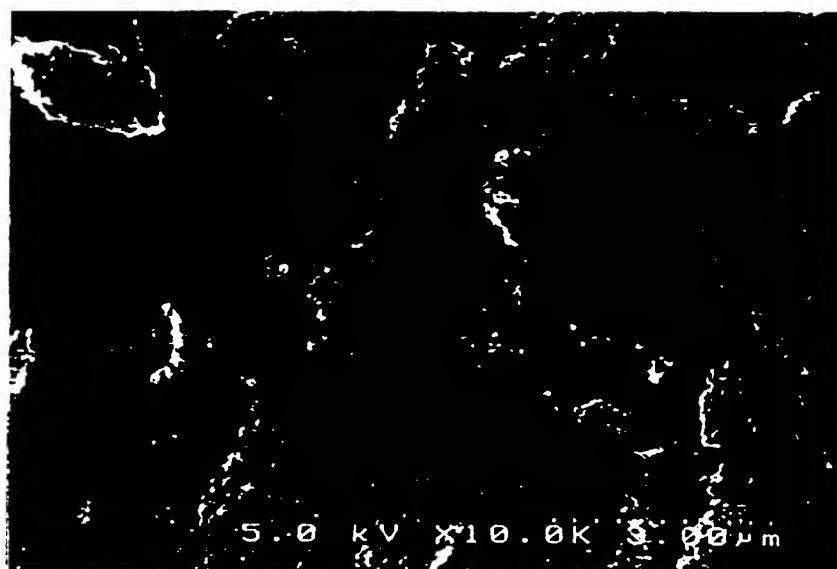


図 6

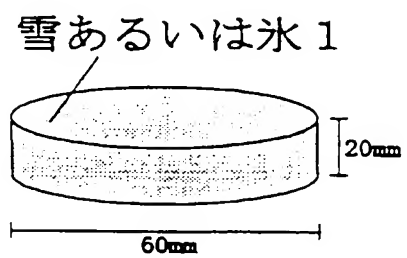
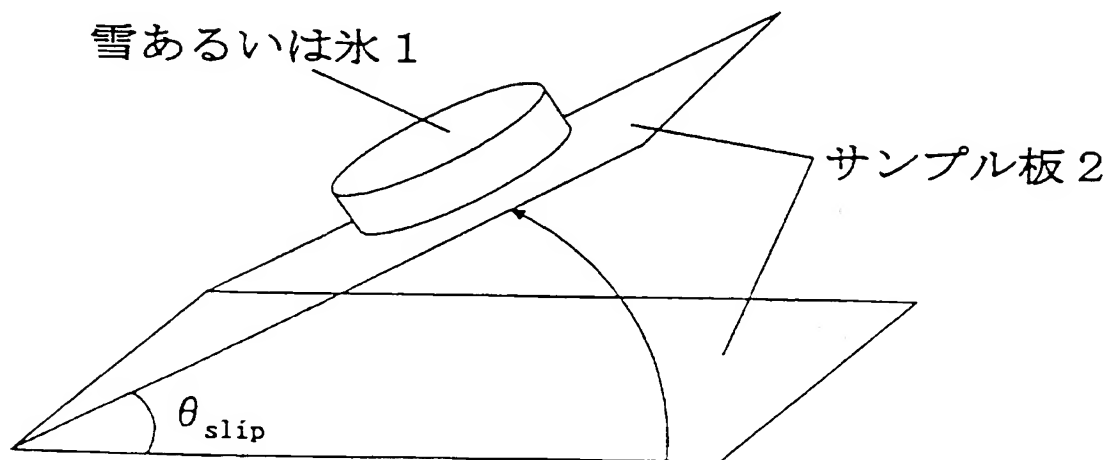
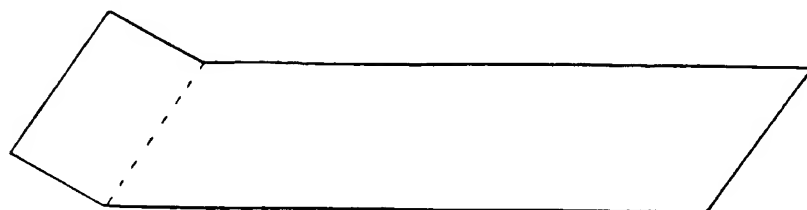


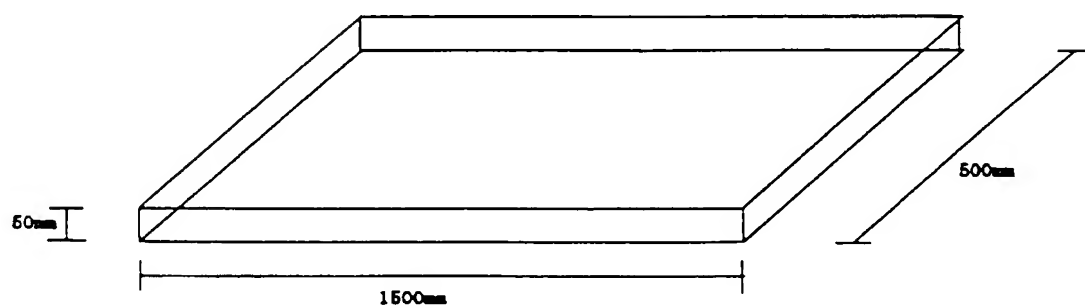
図 7



☒ 8



☒ 9





☒ 10

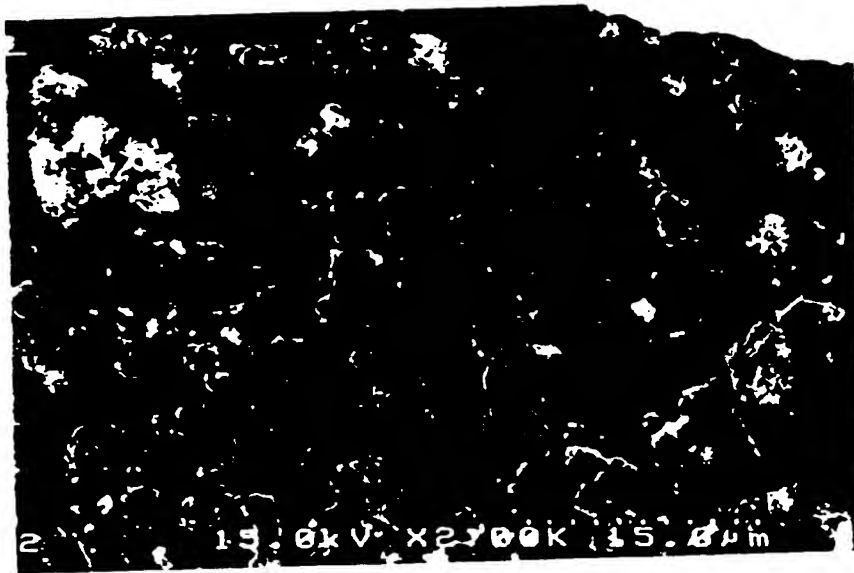
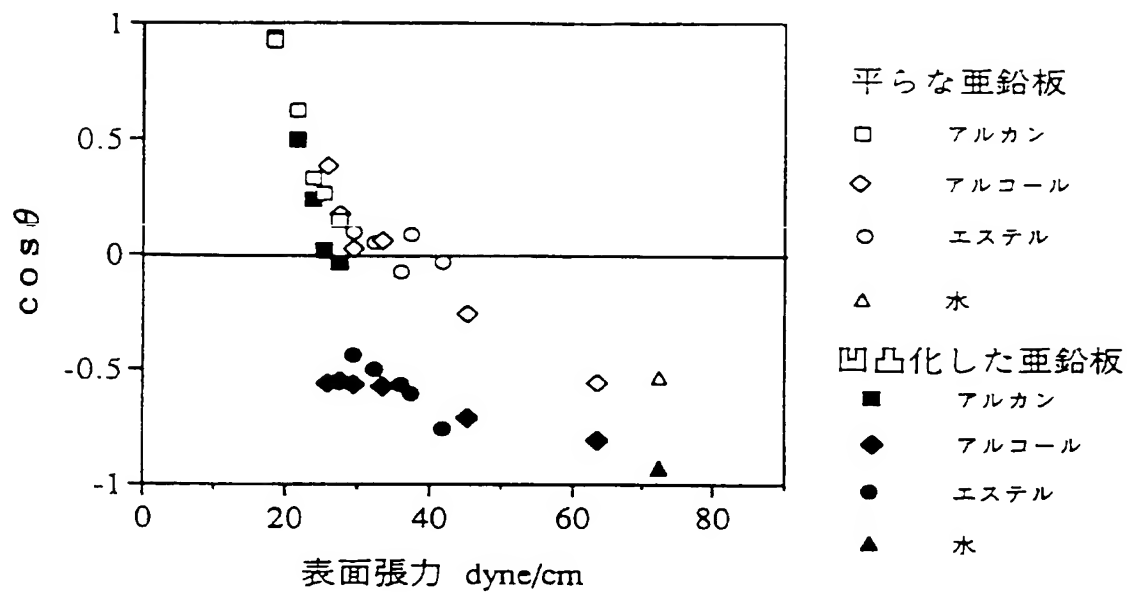


図 11

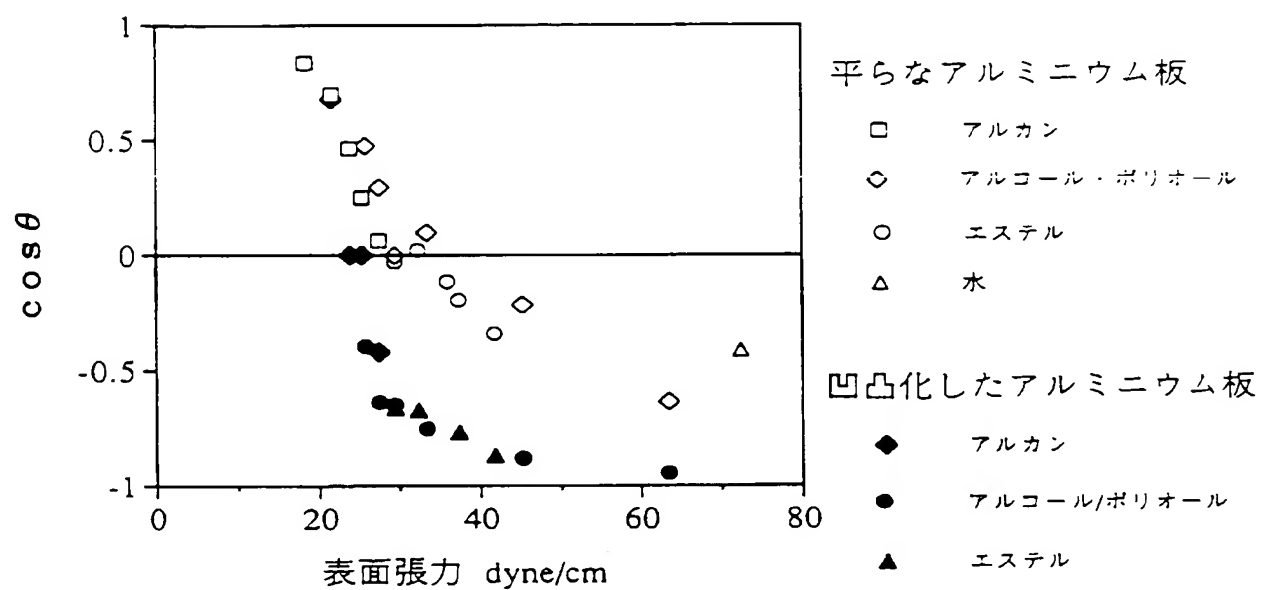


化合物 7 a で処理した亜鉛板のジスマンプロット

☒ 12



13



化合物 7 a で処理したアルミニウム板のジスマンプロット

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00024

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> B05D7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> B05D7/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-79820, A (Kobe Steel, Ltd.), March 22, 1994 (22. 03. 94) (Family: none)	1 - 14
Y	JP, 5-161875, A (Asahi Kagaku Kogyo K.K.), June 29, 1993 (29. 06. 93) (Family: none)	1 - 18
Y	JP, 6-134925, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), May 17, 1994 (17. 05. 94) (Family: none)	1 - 18
Y	JP, 54-102253, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), August 11, 1979 (11. 08. 79) (Family: none)	16 - 18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Name and mailing address of the ISA

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> B 05 D 7 / 14

B 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> B 05 D 7 / 14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1996年

国際調査で利用した電子データベース、データベースの名称、調査に使用した用語

C 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-79820, A (株式会社 神戸製鋼所), 22. 3月. 1994 (22. 03. 94) (ファミリーなし)	1-14
Y	JP, 5-161875, A (朝日化学工業株式会社), 29. 6月. 1993 (29. 06. 93) (ファミリーなし)	1-18
Y	JP, 6-134925, A (住友金属工業株式会社), 17. 5月. 1994 (17. 05. 94) (ファミリーなし)	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ テントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日  
「J」は他の特別な理由を確立するために引用する文献  
(理由を付す)

「M」口頭による開示、使用、解等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日  
の後に公表された文献「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と  
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため  
に引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規  
性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文  
献との、当業者によって自明である組合せによって進歩性  
がないと考えられるもの

「&amp;」同一のテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 02. 96

国際調査報告の発送日

19.03.96

名称及びあて先

日本国特許庁

特許庁審査官 (権限のある職員)

4 P 7 1 4 8

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 54-102253, A (大日本インキ化学工業株式会社), 11. 8月. 1979 (11. 08. 79) (ファミリーなし)	16-18